

Gas turbine nozzle

Patent Number: ☐ US4283234
Publication date: 1981-08-11
Inventor(s): FUKUI YUTAKA;; KAGOHARA HIROMI
Applicant(s): HITACHI LTD
Requested Patent: ☐ JP55082737
Application Number: US19790102828 19791212
Priority Number(s): JP19780157234 19781215
IPC Classification: C22C19/05
EC Classification: C22C19/05P2
Equivalents: JP1404542C, JP62009659B

Abstract

A gas turbine nozzle made of a cast material having a chemical composition which contains 0.2 to 1 wt% carbon, 0.1 to 2 wt% silicon, 0.1 to 2 wt% manganese, 20 to 40 wt% chromium, 0.001 to 0.1 wt% boron, 5 to 20 wt% of at least one of tungsten and molybdenum and the remainder nickel. The material can contain at least one of carbide former which forms MC type carbides, e.g. titanium, niobium, hafnium, tantalum, zirconium and vanadium. The content of the carbide formers is between 0.1 and 2 wt%. Further, the material can contain 0.005 to 2 wt% of at least one of yttrium and aluminum. The material has a heat-treated structure in which eutectic carbides and secondary carbides are dispersed. The gas turbine nozzle made of this cast material exhibits a strength against thermal shock greater than that of conventional gas turbine nozzle made of a cobalt base alloy. Also, corrosion resistance, creep rupture strength, rupture strength and reduction of area are equivalent to or greater than those of the conventional gas turbine nozzle.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—82737

⑤ Int. Cl.³
C 22 C 19/05
F 01 D 9/02
F 02 C 7/00

識別記号
C B H

庁内整理番号
7109—4K
6620—3G
7616—3G

④ 公開 昭和55年(1980)6月21日

発明の数 5
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ ガスタービン用ノズル材

⑯ 発明者 楳原広美

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑰ 特 願 昭53—157234

⑱ 出 願 昭53(1978)12月15日

⑲ 出 願 人 株式会社日立製作所

⑳ 発 明 者 福井寛

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

東京都千代田区丸の内1丁目5
番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 高橋明夫

明 細 書

発明の名称 ガスタービン用ノズル材

特許請求の範囲

1. 重量でC 0.2~1%, Cr 20~40%, W およびMoの少くとも一方を5~20%, 残部Niからなることを特徴とするガスタービン用ノズル材。
2. 重量でC 0.3~0.6%, Cr 25~30%, W およびMoの少くとも一方を7~13%, 残部Niからなる特許請求の範囲第1項のガスタービン用ノズル材。
3. 重量で、C 0.2~1%, Cr 20~40%, W およびMoの少くとも一方を5~20%, Ti およびNbの少くとも一方をそれぞれTi が0.1~0.5% およびNb が0.1~5%、残部Niからなることを特徴とするガスタービン用ノズル材。
4. 重量で、C 0.2~1%, Cr 20~40%と、W およびMoの少くとも一方を5~20%と、Ti が0.1~0.5% およびNb が0.1~5%

の少くとも一方と、Ta, Hf およびZr の少くとも一方を0.2~1%と、残部Niからなることを特徴とするガスタービン用ノズル材。

5. 重量で、C 0.2~1%, Cr 20~40%, W およびMoの少くとも一方を5~20%, Ti およびNbの少くとも一方を $\frac{Ti}{Nb}$ が0.1~0.5%、C 0.5~15%, 残部Niからなることを特徴とするガスタービン用ノズル材。
6. 重量で、C 0.2~1%, Cr 20~40%, W およびMoの少くとも一方を5~20%と、Y 0.05~1%, Al 0.05~1% およびB 0.005~0.1%の少くとも一方と、残部Niからなることを特徴とするガスタービン用ノズル材。

発明の詳細な説明

本発明はガスタービン用ノズル材に係り、特に耐高温腐食性及び高温延性に優れたNi基耐熱超合金に関する。

ガスタービンノズルは精密鍛造で製造され、それに用いる材料としてC基耐熱超合金あるいは

Ni基耐熱超合金がある。Co基耐熱合金は1000℃以下での耐高温腐食性に優れている反面1000℃以上での耐高温酸化性に劣る。また高温延性が低く特に使用中に脆化し、熱応力等の外力の作用で割れを生ずる。またAlの拡散コーティングを施す場合Co・Alのσ相により脆化をきたす。溶接性も悪い。またCoは非常に高価である。一方、従来のNi基合金は1000℃以上での耐高温酸化性に優れている反面TiとAlとを含み、r'相で強化しているので高温強度は大きいが延性はCo基よりさらに劣り、ノズルのような熱応力のくり返しを受ける部品には不適當である。一方、r'を含まないNi-Crで代表されるNi基合金もあるがこの場合逆に強度が低くそのままでは高温構造部材としては不適當である。またr'を析出させたNi基合金は真空溶解、真空鋳造の技術が必要でありまた溶接性は悪く、補修溶接は困難である。またr'を含ませるためCr量が10~15%と低く、1000℃以下での耐高温腐食性が著しく乏しい。

(3)

またCoが非常に高価であるのでその点Niをベースとしているので安価なノズル材である。ノズルとして最も要求される熱疲労と高温腐食性に優れたNi基耐熱超合金である。

次に成分を限定した理由について説明する。

C: Cは高温強度を向上するのに必須の元素であり、本発明材においても非常に重要な役割を示す。従来のガスタービン用Ni基超合金はr'を析出させているためCが低い。r'はNi₃(Al, Ti)であり、Tiを多く含む。Cが多いとTiCが析出し、Ni₃Alを主体としたr'となり、好ましくない。またCrが高いとCr炭化物が過剰に析出したりまた高温長時間使用中に成長、粗大化が進み、脆化、強度の低下をきたす。従つてCrとの関係もありCを1%以上にするのは好ましくなくまた0.2%以下では高Cr量との関係からσ相が出やすくまた十分な高温強度も得られない。Cは0.2~1%が好ましくその中でも0.3~0.6%が最も好ましい。

Cr: r'を析出させている従来のNi基超合

(5)

本発明の目的は高温腐食性及び高温耐酸化性に優れかつ溶接補修が容易でありしかも大気溶解大気鋳造で製造が可能なガスタービンノズル材用Ni基耐熱超合金を提供するにある。

ガスタービンのノズルには一般にCo基鋳造超合金が使用されているが、高温で長時間使用すると脆化し熱疲労による割れを生ずる。また1000℃以上で使用される場合は耐酸化性が悪い。一方、まれにはNi基超合金が使用されるがガスタービン用に使用されるNi基超合金はr'を析出させた強析出型強化合金である。Ni基超合金はほとんどがブレードとして使用されているがノズルとして使用する場合もある。しかし、r'を析出させているため高温強度には優れているが高温延性に乏しく溶接が困難であり又真空溶解、真空鋳造されて使用される。本発明合金はノズル用Ni基超合金でr'を含まず、従つてCr量を非常に多くしたもので大気溶解でも製造可能で延性が大きく溶接性にも優れている。また高温強度はCを高くしまた固溶強化を主体とするのでMo, Wを含む。

(4)

金はσ相の析出をきらうのでCrを多くできない。また高温強度を主体に考慮された合金なのでr'量が多くこのためAl+Ti量が多くなっている。一方、Ni基としての残量に限度があるので必然的にCrが低く抑えられている。又、Coを含み、Cr量を多くするとr'の固溶温度が下がりr'が析出しにくくなる。このため高温腐食性が低下することを覚悟で強度上Crを低くしている。これは応力的に厳しいブレード用材としてNi基超合金が発展してきたためである。ノズルはブレード程の応力は要求されずむしろ熱疲労性向上のために高温延性が必要である。本発明合金はr'を含まないのでCr量を十分高く選ぶことが可能である。高温腐食、耐酸化性の点から20%以上必要であり、また、炭化物の過剰析出、脆化の点で40%以上は適當でないので20~40%と限定する。この内でも25~30%が最も適している。

W, Mo: W, MoはC, Crに次いで重要である。本発明合金ではガスタービン用に使用されている一般のNi基超合金と違い、r'を析出さ

(6)

せないで高温強度が小さい。W, Moは基地の固溶強化を目的として添加されるものである。もちろん、強力な炭化物形成元素であるのでCr炭化物のCrの一部が置き代つた(Cr, Mo, W)とCが結びついた型となつてゐるがこれらはそれ程重要でない。W, Moとも少ないと固溶強化の役は果たさず多くなりすぎると、相等の好ましく相の析出により逆に高温度を低下させる。またW, Moは単独でも十分な効果を示すが複合添加の方が効果が大きい。従つて各々、5~20%が好ましくその内でも7~13%が最も適している。

Ti, Nb, Zr, Hf, Ta; これらの元素はW, Moと違つて炭化物の析出に期待するため添加される。W, MoがCr炭化物のCrの一部と置き代つたのに対し、これらの元素はMC型炭化物を形成する。このMはCrを含まず、Ti単独の場合はTiC, Nbと複合添加した場合は(Ti, Nb)Cの如くMCのMの中に各元素が含有されて行く。MC型炭化物の析出により基地中のC量が低くなり、Cr炭化物の析出が抑制さ

(7)

効果がなく多くなると溶接性が悪くなりまた脆化をきたす好ましくない相が析出するのでYを0.05~1%, Alを0.05~1%に限定した。

B: Bは高温強度と高温延性向上の両方の効果を期待して添加される。少ないと効果はなく、多くなると溶接性を悪くするので0.005~0.1%とする。

(9)

れる。Cr炭化物は粒界近傍には微細にまた粒界には連続的に出るのでCr炭化物の析出を適当に抑える事が重要でこれらはTi, Nb, Zr, Hf, Ta等の^MMC型炭化物を作る元素である。これらの元素が少ない場合は効果は小さくまた多くなると逆に高温強度が低下する。原子比でM/C(MはMC型炭化物を作る元素の和)が0.2~0.3が最も好ましい。従つてTi, Nbはそれぞれ0.1~0.5%, Ta, Zr, Hfはそれぞれ0.2~1%で、各々単独又は複合で効果が大きい。TiとNb, TaとZr, ZrとHfを組合せた方がより効果が大きい。

Co: Coは基地を強化させるために固溶強化を目的で添加するものであるが多くなると高価の割には効果が小さいので5~15%が適當である。

Y, Al: Y, Alは耐酸化性、耐高温腐食性向上の点で添加されるものであり強度向上を目的としたものではない。特にAlは従来のNi基超合金で見られる γ' 析出のためでない。少ないと

(8)

表
実施例

合金%	C	Si	Mn	Cr	Ni	Co	W	Mo	Ti	Nb	Ta	その他
1	0.25	1.0	1.0	28	10	残	7	—	—	—	—	B 0.001
2	0.01	0.5	0.5	15	残	10	25	3.0	3.5	—	Zr 1.0	Al 0.5
3	0.40	1.5	1.5	25	残	—	10.0	7.0	—	—	—	—
4	0.40	1.5	1.5	25	残	—	10.0	7.0	0.25	0.25	—	—
5	0.40	1.5	1.5	25	残	—	10.0	7.0	0.25	0.25	0.5	Zr 0.5
6	0.40	1.5	1.5	25	残	—	10.0	7.0	—	—	Y 0.5	Al 0.5
7	0.40	1.5	1.5	25	残	—	10.0	7.0	—	—	Zr 1.0	Hf 0.5
8	0.40	1.5	1.5	25	残	10	10.0	7.0	0.25	0.25	—	—
9	0.40	1.5	1.5	25	残	—	10	7	—	—	—	B 0.001

(10)

表に供試材の化学成分(重量%)を示す。№1、2は比較のための従来材で№3~9が本発明合金である。№1~9の供試材全ては精密鋳造法により100mm×200mm×15mmの板状の素材とした。№2は10⁻³Torr真空溶解、真空鋳造によつたが他の全ては大気溶解、大気鋳造によつた。上述の板より各試験片を採取した。クリープ破断試験片は平行部60mmφで30mmをうけ、982℃、3.0Kg/mm²で試験し、破断時間と破断絞りを比較した。結果は第1図に示す。№2のTi+Aを含んだものはr'で析出強化されているので最も優れているが逆に破断絞りが0%で強くて脆い。また№1は強度も延性も低い。Cを0.4%に上げW、Moで固溶強化させ、さらにTi、Nb、Zr、Taで強化した本発明材№3~9は強度こそ№2に及ばないが総ての合金が№1より強く特に延性が高い。ガスタービンノズルに要求される高温特性は強度と同時に延性をもかねそなえた合金である。その点№3~9はどの合金もノズル材として適している。特に№8

(11)

№1が現在ノズル材として多く使用されている合金で特に高温腐食で問題になる事は少ないことから本発明合金は耐腐食性の点からもノズル材として使用に適しているものと考えられる。

一方、溶接性試験は100mm×100mm×5mmの板を試験片とし、溶加棒なしで2%ひずみを与えるバレストレン試験法によつて評価した。その結果№2が最も悪く次いで№1で本発明合金は№6を除いて全て№1よりすぐれていた。№6はY、Aを含んでいるため溶接性が悪い。

C系超合金及びr'析出型Ni基超合金に代る本発明合金は①高温強度と延性の両方をかねそなえている。②r'を含まないのでCrを20~40%含ませ得る。従つて耐腐食性に優れている。③溶接性に優れている。④大気溶解可能。⑤Cを含まないので安価。

図面の簡単な説明

第1図はクリープ破断試験結果を示す線図、第2図は熱衝撃試験結果を示す線図および第3図は高温腐食試験結果を示す線図である。

(13)

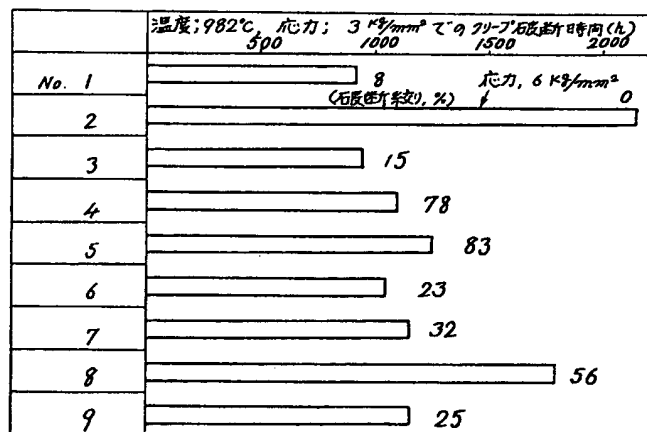
および№5が優れている。

一方、耐熱衝撃性については10mmφ×10mmの試験片を982℃と水との間を1サイクル6分で200回繰り返した後たて断面のクラックについて検討した。クラックの長さとは第2図に示す。高温強度と延性に乏しい№1および強度は大きい延性が著しく悪い№2は耐熱衝撃性が悪い。№3~9の本発明合金はほとんど差はみられないが全体的に№1、2より優れておりその中でもクリープ破断絞りの大きい№5が最もすぐれその他も破断絞りととの相関性がみられる。

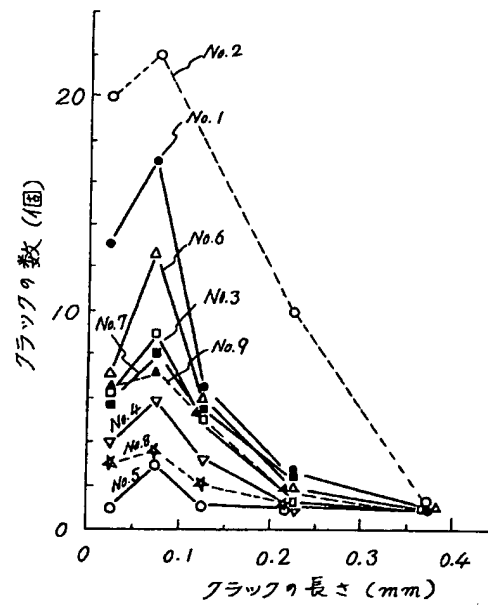
高温腐食性については熱衝撃性試験に用いたと同じ10mmφ×10mmの試片でもつて塗布法によつて検討した。塗布剤は75%Na₂SO₄+25%NaClで750℃、500h腐食後、腐食減量でもつて評価した。その結果を第3図に示す。№2の合金はCrが15%しか含まれておらずそのため高温腐食性は著しく悪い。本発明合金ではY、Aを含んだ№6が最もすぐれている。その他は№1とほとんど差はない。

(12)

第1図



第2図



第3図

